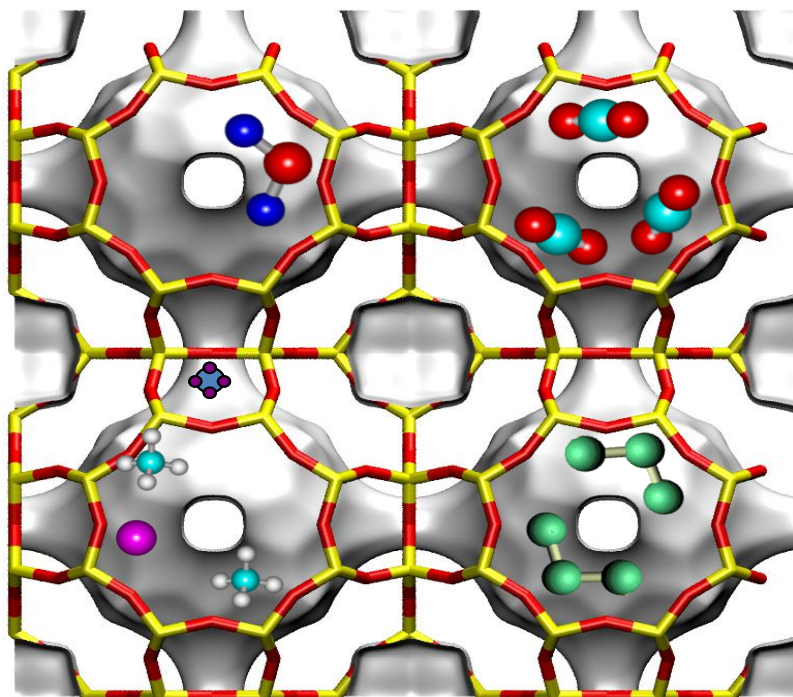


Materiales en Adsorción y Catálisis

Número 3. Febrero 2012

Revista del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ



Editores

Conchi Ania, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
conchi.ania@incar.csic.es

Sofía Calero, Universidad Pablo de Olavide, Sevilla.
scalero@upo.es

Joaquín Silvestre-Albero, Universidad de Alicante.
joaquin.silvestre@ua.es

Teresa Valdés-Solís, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
tvaldes@incar.csic.es

ISSN: 2173-0253



Artículo



Eloy Sanz Pérez se licenció en Ingeniería Química en la Universidad Rey Juan Carlos en 2006, momento en el que se incorporó como estudiante de doctorado en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de esta misma universidad, donde actualmente es Profesor Ayudante. Su investigación se centra en los procesos de adsorción de CO_2 sobre materiales mesoestructurados y en la funcionalización de los mismos con grupos amino para aumentar su capacidad de adsorción de CO_2 y su selectividad hacia este compuesto.



Amaya Arencibia Villagrà es Contratado Doctor de Química Física en la Universidad Rey Juan Carlos. Obtuvo su licenciatura en Química por la Universidad Complutense de Madrid en el año 2000 y es Doctora por la Universidad Rey Juan Carlos en Tecnología Química y Ambiental desde el año 2006. Las líneas de investigación en la que trabaja se centran en el empleo de materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos orgánicos en procesos de interés medioambiental como son el estudio de la adsorción de metales pesados y otros contaminantes de aguas residuales y la captura de CO_2 de corrientes gaseosas.



Raúl Sanz Martín, Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid, es Profesor Titular de Universidad del Departamento de Tecnología Química y Energética de la Universidad Rey Juan Carlos. Sus líneas de investigación en la actualidad se centran en la síntesis de diferentes tipos de sólidos adsorbentes para procesos de captura de CO_2 (materiales mesoestructurados funcionalizados, MOF's, etc.), diseño de reactores de membrana para la producción de hidrógeno y desarrollo de catalizadores zeolíticos para procesos químicos de interés industrial.



Guillermo Calleja Pardo, Catedrático de Ingeniería Química de la URJC, en el Departamento de Tecnología Química y Energética. Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid, Post-Doc como Visiting Engineer en el MIT (EEUU). Sus líneas de investigación en la actualidad se centran en la síntesis de materiales mesoestructurados y aplicaciones a procesos de adsorción y catálisis, incluyendo materiales adsorbentes para procesos de captura de CO_2 ; producción y almacenamiento de hidrógeno, particularmente la síntesis de materiales tipo MOF para la adsorción de hidrógeno.

Adsorción de CO₂ sobre materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos amino

Eloy Sanz-Pérez, Amaya Arencibia, Raúl Sanz, Guillermo Calleja *

Departamentos de Tecnología Química y Energética y de Tecnología Química y Ambiental. Universidad Rey Juan Carlos
Móstoles, Madrid

guillermo.calleja@urjc.es

El Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC) propone la Captura y Almacenamiento de CO₂ (CAC) como estrategia clave en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (especialmente el CO₂) debido al peligroso aumento de este tipo de emisiones en las últimas décadas y a sus consecuencias en el cambio climático [1]. En particular, dado que una parte importante del CO₂ proviene de las emisiones de las centrales térmicas basadas en la combustión de fuentes fósiles, el desarrollo de las técnicas de captura se ha centrado en este tipo de industrias.

Actualmente, las principales tecnologías existentes a escala industrial para la captura de CO₂ están basadas en procesos de absorción en los que se emplean líquidos absorbentes con grupos amino, como por ejemplo la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA) o la metildietanolamina (MDEA). No obstante, estos procesos presentan desventajas significativas, como son la evaporación y corrosividad de las aminas empleadas, la degradación de estos compuestos en presencia de oxígeno y, especialmente, la gran cantidad de energía necesaria para su regeneración.

La utilización de sólidos adsorbentes regenerables es una alternativa potencialmente válida para la captura de CO₂ en los gases de combustión de centrales térmicas frente a los líquidos absorbentes, aunque para ello es necesario que el proceso de separación resulte económico, hecho que pasa por emplear un material adsorbente de CO₂ altamente eficiente. Es necesario que el sólido adsorbente tenga una elevada capacidad de adsorción de CO₂, superior a unos 90 mg/g-adsorbente, alta selectividad hacia dicho componente en la mezcla gaseosa y que la diferencia de temperaturas entre el proceso de adsorción y desorción de CO₂ sea lo más pequeña posible [2]. Además, teniendo en cuenta las características de los gases de combustión de centrales térmicas, las condiciones óptimas de presión y temperatura en las que habría que realizar el proceso de adsorción serían en torno a una presión parcial de CO₂ de 0,15 (presión total de 1 atm) y temperaturas comprendidas entre 45 y 75 °C, aproximadamente.

En las dos últimas décadas se han investigado numerosos tipos de materiales adsorbentes porosos, tales como carbones activados, arcillas pilareadas, óxidos metálicos, zeolitas, etc. [3,4]. Los materiales del tipo

zeolitas o carbones activos son capaces de adsorber físicamente una importante cantidad de CO_2 a temperatura ambiente. De hecho, en la bibliografía se pueden encontrar materiales carbonosos modificados químicamente [5,6] o tamices moleculares de carbón que presentan capacidades muy destacables incluso a presión atmosférica [7]. Sin embargo, esta capacidad disminuye rápidamente al incrementar la temperatura, encontrándose además que la selectividad a CO_2 suele reducirse considerablemente en presencia de agua u otros gases (N_2 , CH_4 , etc.). Teniendo en cuenta que en estos materiales la adsorción se produce de forma física, los factores de separación encontrados (relación CO_2/N_2 , etc.) suelen ser bastante bajos [8,9]. Con objeto de poder trabajar a temperaturas superiores, obteniendo mayores valores de selectividad en la separación, se ha estudiado también el proceso de adsorción química sobre materiales como los óxidos alcalinos o alcalinotérreos e hidrotalcitas. Estos materiales presentan una elevada selectividad hacia el CO_2 aunque requiere que se opere a temperaturas muy elevadas [10].

Sin embargo, la incorporación de

compuestos orgánicos con grupos amino a la estructura porosa de los sólidos adsorbentes parece una vía prometedora para retener selectivamente el CO_2 en las condiciones de trabajo requeridas.

La interacción entre los grupos superficiales básicos y las moléculas ácidas de CO_2 da lugar a la formación de especies de carbamato amónico en condiciones anhidras y de especies de bicarbonato de amonio en presencia de agua [11] (Figura 1). La especie carbamato se produce a partir de un ión dipolar (zwitterión) previamente formado, que reacciona con algún grupo básico presente en el medio (un grupo amino o bien agua, en función de las condiciones). De esta manera, la máxima relación mol CO_2 /mol N es de 0,5 en condiciones anhidras y de 1,0 en presencia de humedad. La inmovilización de los grupos amino sobre un soporte sólido evita el proceso de evaporación anteriormente comentado, incrementando la estabilidad térmica de los adsorbentes cuya regeneración puede llevarse a cabo a temperatura moderada (50-100 °C) ya que la formación de carbamato o bicarbonato es reversible, obteniéndose CO_2 puro y el adsorbente regenerado.

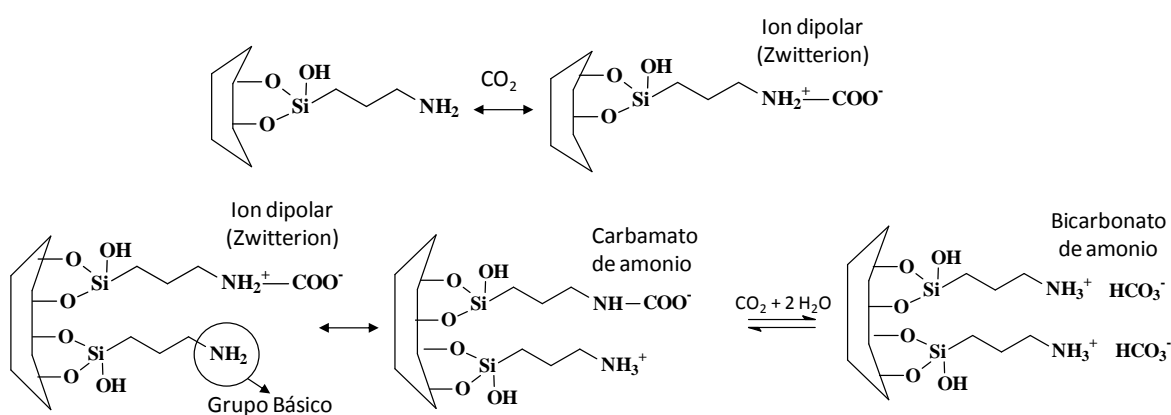


Figura 1. Captura de CO_2 a partir de sólidos adsorbentes que contienen grupos amino.

El reciente desarrollo de materiales mesoestructurados con elevada superficie específica, sobre la que se pueden anclar numerosos grupos funcionales amino, y que poseen una estructura porosa con un tamaño y volumen de poro elevado, que permite una rápida transferencia de materia por su interior, ha motivado que en los últimos años se esté dedicando un importante esfuerzo investigador en la preparación de materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino para su aplicación como adsorbentes en la captura selectiva de CO₂.

El desarrollo de los materiales mesoestructurados se inició durante la última década del siglo XX, tras la obtención de los materiales silíceos FSM, sintetizados por Yanagisawa y col. en 1990 [12], y de una familia de silicatos y aluminosilicatos denominados M41S, obtenidos por Beck y col., investigadores de Mobil Oil en 1992 [13]. Posteriormente, los grupos de los profesores Pinnavaia y Stucky desarrollaron las familias de materiales HMS [14] y MSU [15] por una parte y SBA por otra [16]. Los materiales mesoestructurados se caracterizan por tener una elevada superficie específica y una estrecha distribución de tamaño de poro, que resulta de un sistema ordenado de mesoporos de simetría definida. La obtención de estas estructuras porosas es posible gracias al empleo de surfactantes que actúan como agentes directores de la estructura para formar los canales de poros que caracterizan a estos materiales. Se necesita además una fuente precursora de la estructura inorgánica, normalmente en forma de alcóxido, que se hidroliza y condensa en forma de óxido en torno a las

micelas del agente director. Dada la naturaleza de la síntesis, los materiales mesoestructurados no presentan orden a nivel atómico, por lo que las paredes silíceas son amorfas. Los tamaños de poro, que pueden variar de 2 a 30 nm, se controlan mediante la elección del surfactante adecuado, mediante la adición de moléculas orgánicas voluminosas o mediante tratamientos post-síntesis. Asimismo, las propiedades químicas de los materiales pueden ser muy diferentes dependiendo de la composición de partida.

Para utilizar estos materiales como adsorbentes de CO₂ es necesario funcionalizar su superficie con grupos amino que, como ya se ha comentado, son los responsables de la captura de CO₂. Por ello, la funcionalización de materiales silíceos mesoestructurados con moléculas orgánicas que incorporen grupos básicos ha centrado gran parte del interés investigador en este tema. Los métodos más utilizados en un principio fueron los que permiten modificar químicamente la superficie de los materiales mesoestructurados: a) Síntesis directa o co-condensación, técnica que consiste en la condensación conjunta de las especies precursoras de silicio (como el tetraetilortosilicato, TEOS) y de los compuestos organosilanos que incorporan en su estructura la funcionalidad deseada. b) Anclaje, técnica que consiste en la unión covalente de compuestos organosilanos (aminados en este caso) con los grupos silanol (Si-OH) que permanecen en la pared del material silíceo tras su síntesis [17]. De esta manera, la práctica totalidad de los grupos incorporados son fácilmente accesibles para las moléculas de adsorbato.

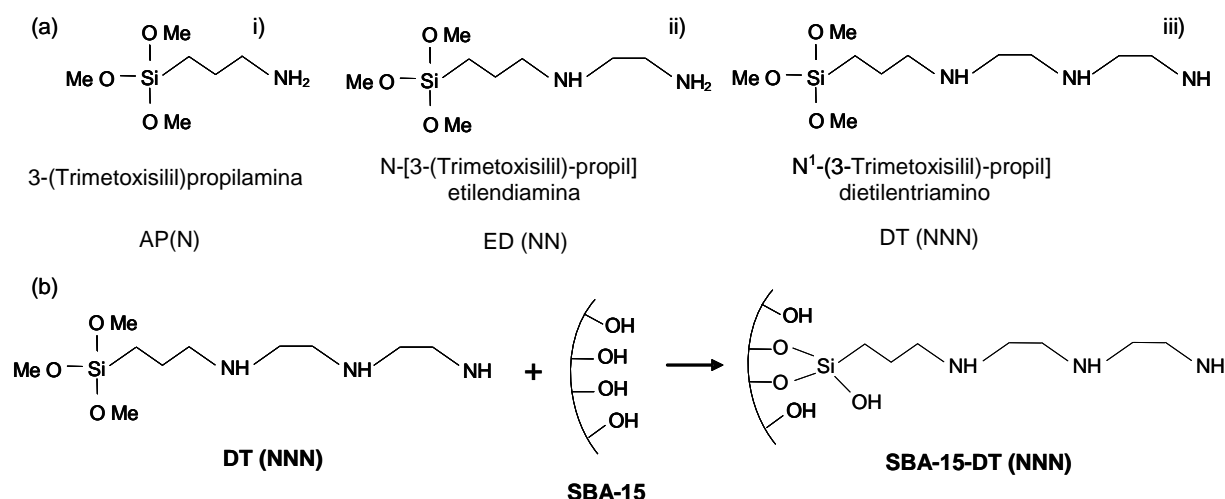


Figura 2. Representación esquemática de a) Organosilanos AP (N), ED (NN) y DT (NNN) y b) funcionalización de SBA-15 con DT (NNN) por anclaje.

Para la captura de CO₂ se han empleado mayoritariamente tres trimetoxisilanos: aminopropilo (AP (N)), etilendiamino (ED (NN)) y dietilentriamino (DT (NNN)), con 1, 2 y 3 grupos amino respectivamente. En la Figura 2 se muestran los compuestos organosilanos mencionados, así como un ejemplo de proceso de anclaje entre uno de ellos y las paredes de un material silíceo. En un primer momento, se publicaron en la bibliografía un gran número de trabajos en los que se preparaban materiales silíceos funcionalizados mediante anclaje de grupos aminopropil-trimetoxisilano en sílice amorfa mesoporosa [18] y materiales mesoporosos estructurados tales como HMS, SBA-1, SBA-15, MCM-41 y MCM-48 [2,19]. Ya en los primeros estudios se demostró que la capacidad de adsorción de CO₂ de estos últimos es muy superior a la de la sílice amorfa. Partiendo de la hipótesis de que a mayor concentración de grupos amino básicos accesibles al CO₂ mayor podría ser la capacidad de adsorción de este compuesto, algunos autores optaron por funcionalizar diferentes soportes silíceos con moléculas similares con un mayor contenido en grupos amino en

su estructura: etilendiamino, ED (NN) [20] y dietilentriamino, DT (NNN) [21,22]. De hecho, Sayari y col. han publicado varios trabajos que se centran en el desarrollo del material MCM-41 de poro expandido funcionalizado con DT (NNN), llegando a obtener capacidades de adsorción de 120 mg/g a 45 °C [22].

Por otra parte, la incorporación de grupos amino en los materiales mesoestructurados puede llevarse a cabo por impregnación. Esta técnica consistente en la unión física, por fuerzas de *van der Waals* entre las moléculas orgánicas introducidas y las paredes silíceas del soporte empleado. Una de las líneas más prometedoras en este campo se debe al grupo del profesor Song, que propuso en el año 2002 el empleo en los procesos de impregnación de especies de alto peso molecular, como la polietilenimina (PEI) (Figura 3). La impregnación de este compuesto en los poros del material silíceo MCM-41 dio lugar a lo que denominaron “molecular basket” [23,24], un híbrido orgánico-inorgánico con una capacidad de adsorción de CO₂ superior a la de sus compuestos integrantes por separado. A partir de

ese momento, se han publicado numerosos artículos para estudiar en mayor profundidad el comportamiento de este polímero. De esta manera, se puede encontrar una gran cantidad de trabajos que se ocupan de las capacidades de adsorción de CO₂ alcanzadas y de las selectividades relativas CO₂/O₂ y CO₂/N₂ de materiales tipo MCM-41 impregnados con PEI [25-27]. Además, este polímero aminado se ha impregnado en otros soportes mesoestructurados [28,29], así como en fibra de vidrio [30] o monolitos [31]. Además, también se han desarrollado otras aplicaciones para este material, como la captura de H₂S [32,33]. Otra estrategia probada para desarrollar eficaces adsorbentes de CO₂ consiste en la incorporación por impregnación de moléculas aminadas de bajo peso molecular, como la dietanolamina [34] o la tetraetilpentamina [35,36], que da lugar a grandes capacidades de adsorción de CO₂ e interesantes cinéticas de reacción. Sin embargo, los materiales obtenidos hasta ahora son inestables y muestran un descenso continuo en la capacidad de adsorción en ciclos sucesivos.

El *Grupo de Investigación de Ingeniería Química y Ambiental* de la URJC (GIQA) tiene, entre sus líneas de investigación prioritarias en catálisis y adsorción, una

específicamente orientada al desarrollo de materiales de alta porosidad funcionalizados con grupos amino, capaces de adsorber selectivamente grandes cantidades de CO₂. Esta línea de investigación se encuadra en la estrategia del GIQA de desarrollar tecnologías de posible aplicación a procesos para la minimización de la contaminación ambiental y para la producción de nuevos combustibles. El desarrollo de adsorbentes altamente selectivos del CO₂ comenzó en el GIQA en el año 2006 con la participación en el consorcio CENIT-CO₂ (Proyecto CENIT-CO₂; Consorcio Estratégico Nacional en Investigación Técnica del CO₂), contribuyendo al mismo con la preparación de materiales mesoestructurados basados en sílice y funcionalizados con grupos amino, como SBA-15 y HSM. Desde entonces el grupo trabaja en el estudio de adsorbentes de CO₂ altamente funcionalizados con compuestos aminados mediante diferentes estrategias basadas en el empleo de materiales silíceos mesoestructurados, así como materiales carbonosos mesoestructurados, así como materiales carbonosos y de tipo MOF. Estas dos últimas opciones se presentan como alternativas prometedoras.

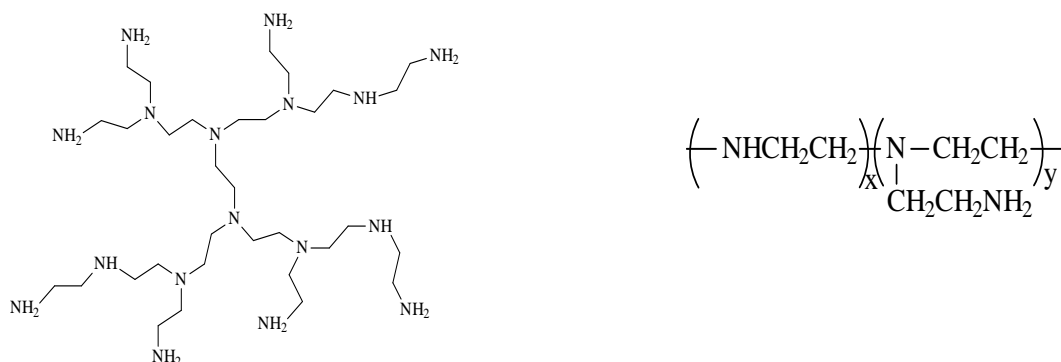


Figura 3. Representación esquemática del polímero polietilenimina (PEI).

El Grupo de Ingeniería Química y Ambiental ha acumulado una amplia experiencia en la síntesis, caracterización y aplicación de materiales porosos y dispone de un buen número de instalaciones experimentales para llevar a cabo la síntesis de materiales a pequeña y gran escala, así como equipos para la completa caracterización fisicoquímica de los mismos. En lo que respecta al estudio de las propiedades adsorbentes de CO₂, el grupo cuenta con dos equipos específicos para tal fin: un analizador volumétrico para obtener isothermas de adsorción de CO₂ puro hasta presiones de 100 bar y un reactor de lecho fijo de adsorción acoplado a un espectrómetro de masas para la realización de experimentos con mezclas de gases que simulan condiciones de aplicación práctica.

En el desarrollo de adsorbentes de CO₂ se comenzó a trabajar con el material mesoestructurado SBA-15, por sus excelentes propiedades porosas [36], desarrollando un estudio de incorporación de diferentes moléculas aminadas por co-condensación, anclaje e impregnación [37-39]. En la Tabla 1 se presentan las propiedades fisicoquímicas de alguno de ellos, junto con su correspondiente capacidad de adsorción de CO₂, medida a 45 °C y 0,15 bar.

Los materiales obtenidos por co-condensación, como el sólido C-SBA-15-DT (NNN), no presentan capacidades de adsorción de CO₂ elevadas [39] ya que la síntesis del material SBA-15 ha de llevarse a cabo en medio ácido y en estas condiciones las especies aminadas que incorpora el precursor inorgánico están protonadas. Por ello, estas especies podrían

encontrarse en el interior de las paredes silíceas [40] donde su accesibilidad en el sólido final es limitada [41], presentando además una forma química inadecuada para reaccionar con el CO₂, de acuerdo con el mecanismo de la Figura 1.

El empleo de SBA-15 como soporte para el anclaje de los grupos aminopropil (AP (N)), etilendiamino (ED (NN)) y dietilentriamino (DT (NNN)), con 1, 2 y 3 grupos amino respectivamente (Figura 2), ha conducido a resultados muy satisfactorios [38]. Los adsorbentes pueden prepararse con contenidos de nitrógeno variable, dependiendo de la cantidad de grupos amino que contenga la cadena orgánica y de la proporción de organosilano utilizada en la funcionalización. Se ha demostrado que los materiales funcionalizados con aminas muestran una capacidad de adsorción de CO₂ a 45 °C y 1 bar mucho mayor que la del material silíceo SBA-15 puro y que la capacidad de adsorción de CO₂ aumenta cuando el número de grupos amino en la molécula es mayor (DT (NNN) > ED (NN) > AP (N)). De hecho, se han alcanzado valores tan destacables como 76 mg CO₂/g ads cuando se trabaja con el material SBA-15-DT(NNN) a 1 bar de presión. A diferencia del material SBA-15 sin funcionalizar, cuya capacidad de adsorción de CO₂ se debe a una simple fisisorción, en los adsorbentes funcionalizados predomina la quimisorción, ya que la capacidad de adsorción es prácticamente independiente de la presión y el proceso no es completamente reversible (Figura 4).

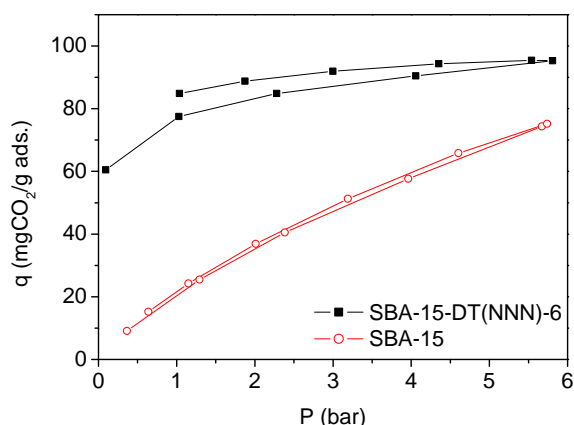


Figura 4. Isotermas de adsorción-desorción de CO₂ puro a 45 °C de un material silíceo (SBA-15) y una muestra funcionalizada por anclaje (SBA-15-DT(NNN)-6).

Se debe destacar que esta elevada capacidad de adsorción obtenida a bajas presiones tiene implicaciones prácticas muy interesantes, ya que los gases procedentes de la combustión a nivel industrial son emitidos a 40-50 °C y presión atmosférica tras la etapa de desulfuración. Este tipo de adsorbentes evitaría, por tanto, las etapas de presurización, necesarias cuando se emplean adsorbentes físicos. Las capacidades de adsorción de CO₂ obtenidas son competitivas si se comparan con las presentadas por otros grupos de investigación que utilizan materiales mesoestructurados

diferentes, como MCM-41[39,42], HMS [21], etc.

En un trabajo novedoso, nuestro grupo estudió la influencia de las condiciones de secado (temperatura, tiempo y atmósfera) no sólo en las propiedades texturales del material obtenido, sino también en su capacidad de adsorción de CO₂ puro [38]. Se utilizaron materiales tipo SBA-15 funcionalizados por anclaje con AP (N), ED (NN) y DT (NNN) y se emplearon diferentes condiciones de secado en aire: tiempos de 6, 24 o 72 h a una temperatura de 110 °C o bien 24 h a temperatura ambiente. Los resultados mostraron que la etapa de secado de estos adsorbentes es crítica para las propiedades de adsorción de CO₂. Se encontró que las muestras en las que el organosilano anclado contenía más de un grupo amino se degradan de forma progresiva con el tiempo por oxidación de los grupos amino cuando la etapa de secado se realiza a 100 °C. Este hecho provoca que la capacidad de adsorción de las muestras se reduzca drásticamente. Sin embargo, si los materiales se secan a temperatura ambiente, los adsorbentes capturan eficazmente el CO₂ a presión

Tabla 1. Propiedades texturales, contenido en nitrógeno y adsorción de CO₂ para los adsorbentes SBA-15 funcionalizados con grupos amino atmosférica.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _{PORO} (cm ³ /g)	D _{PORO} (nm)	N ⁽¹⁾ (wt. %)	Adsorción ⁽²⁾ mg CO ₂ /g	Eficacia ⁽³⁾ mol CO ₂ / mol N
SBA-15	775	1,10	8,9	-	19,7	-
C-SBA-15-DT (NNN)	477	0,74	8,1	2,6	9,0	0,11
SBA-15-AP(N)-6	266	0,46	7,8	3,6	42,7	0,38
SBA-15-DT(NNN)-6	166	0,30	5,8	7,3	75,9	0,33
SBA-15-PEI (50)	49	0,09	5,9	13,5	75,0	0,18
SBA-15-PEI (70)	2	<0,01	-	16,6	88,2	0,17

⁽¹⁾ Contenido en nitrógeno medido por análisis elemental.

⁽²⁾ Capacidades de adsorción medidas a 45 °C y presión parcial de CO₂ de 0,15.

⁽³⁾ Eficacia calculada a partir de la capacidad de adsorción a 45 °C y 1 atm y el contenido en nitrógeno.

El análisis IR por reflectancia difusa en una cámara de atmósfera controlada permitió detectar la existencia de un cambio químico que tiene lugar cuando se seca la muestra en aire a 110 °C durante diferentes tiempos y que no ocurre sin embargo cuando la muestra se calienta en vacío. Los grupos amino presentes se degradan en presencia de aire para dar compuestos nitrogenados no reactivos frente al CO₂, como son los grupos oxima e imina [39]. Para comprobar la estabilidad de estos grupos en atmósferas libres de oxígeno, se llevaron a cabo varios ciclos de adsorción-desorción de CO₂ combinando los métodos de TSA y VSA con etapas intermedias de regeneración del material a 110 °C a vacío. Estos ensayos mostraron que la capacidad de adsorción de CO₂ se mantenía, con lo que quedó comprobado que el calentamiento a 110 °C a vacío no producía ninguna alteración sobre la capacidad de adsorción de los materiales aminados, indicando por tanto que este método es necesario para el secado y la regeneración de los materiales utilizados si se utilizan a escala industrial.

La impregnación de diferentes moléculas sobre SBA-15 también ha conducido a resultados muy prometedores para capturar CO₂. La polietilenimina (PEI) fue impregnada sobre SBA-15 para dar lugar a adsorbentes con 10, 30, 50 y 70 % de PEI en el material final [37]. La estructura hexagonal del material de partida se conserva en todos los casos, independientemente de la cantidad de polímero empleada pero, como es de esperar, las propiedades texturales

(superficie específica, diámetro de poro y volumen de poro) disminuyen progresivamente a medida que se incrementa la cantidad orgánica incorporada. De hecho, la utilización de polietilenimina ramificada permite obtener adsorbentes que contienen hasta un 16,6 % en peso de nitrógeno en su estructura, lo que les confiere una elevada capacidad de adsorción de CO₂, que aumenta con el contenido de PEI en el interior. Sin embargo, la eficacia de los grupos amino introducidos es cada vez menor debido al mayor empaquetamiento del polímero, lo cual dificulta la accesibilidad de las moléculas de CO₂ a la totalidad de los grupos amino incorporados. La adsorción también es mayor al aumentar la temperatura, siendo posible alcanzar capacidades de hasta 90 mg/g a 1 bar de CO₂ puro y 75 °C. El empleo de estos materiales adsorbentes en sucesivos ciclos de adsorción-desorción también ha sido analizado regenerando el sólido a 110 °C y vacío. Se ha observado que aunque el material pierde un 6 % de capacidad de adsorción en el segundo ciclo, los ciclos posteriores no presentan pérdidas adicionales, de manera que este material presenta una capacidad de adsorción superior al 94 % incluso en el décimo ciclo.

Por otra parte, nuestro grupo de investigación ha conseguido correlacionar la capacidad de adsorción de CO₂ de diferentes muestras con la localización de los grupos amino en el material SBA-15 [39]. Determinar la distribución de los grupos orgánicos en la estructura es uno de los grandes problemas relacionados con la caracterización de los materiales

híbridos de carácter orgánico-inorgánico. En nuestro grupo de investigación se ha llevado a cabo la caracterización mediante la combinación de la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y la tinción específica de los grupos funcionales. Dado que los grupos orgánicos de bajo número atómico apenas son detectables por TEM debido a que su baja densidad electrónica no produce cambios de contraste en las micrografías, se ha realizado un procedimiento de tinción selectiva de las mismas mediante reacción química con átomos pesados que sí generan contraste por TEM. De esta manera, los grupos funcionales se reconocen pudiendo obtener de forma directa la posición de los mismos analizando la distribución del agente de tinción. En nuestro caso, se ha empleado RuO_4 como agente de tinción específico para las cadenas orgánicas que contienen grupos amino, pudiendo identificar directamente su posición y, por tanto, la del compuesto organosilano al que se unieron selectivamente.

La utilización de esta técnica ha permitido detectar grandes diferencias entre la disposición de los grupos amino incorporados por diferentes métodos, tanto químicos como físicos. En la Figura 5 se muestran tres ejemplos de las micrografías correspondientes a algunos materiales funcionalizados por anclaje y por impregnación.

En la Figura 5a se distingue la estructura habitual de canales mesoporosos del material SBA-15, donde los poros vacíos aparecen como áreas claras, y las regiones más oscuras se corresponden con las paredes silíceas. Además, se aprecian unas

manchas circulares discretas de color oscuro debidas al RuO_4 que ha interactuado con los grupos amino del sólido funcionalizado.

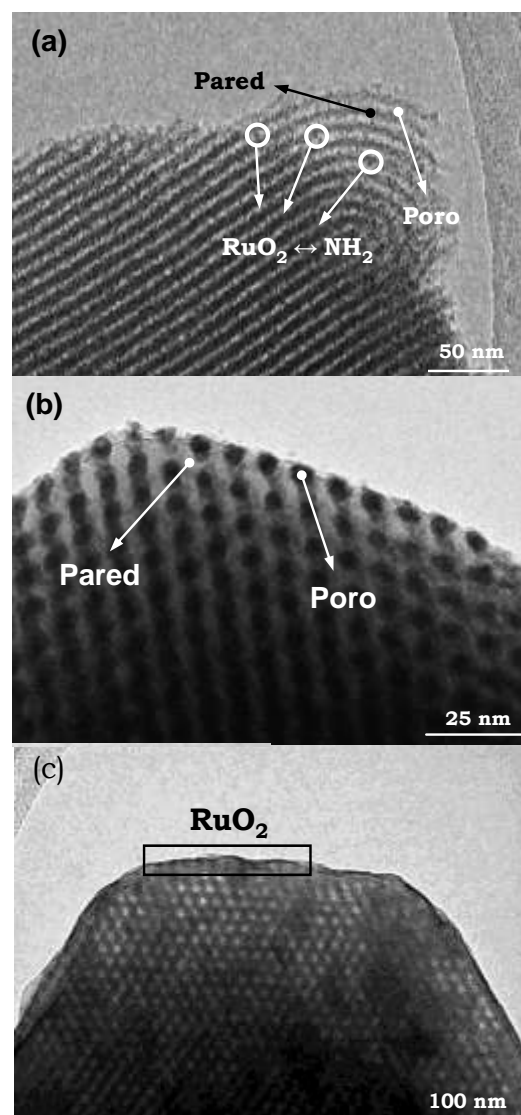


Figura 5. Imágenes TEM de los materiales SBA-15 funcionalizados y teñidos con RuO_4 (a) Material funcionalizado con AP (N); (b) Material funcionalizado con DT (NNN) y (c) Material impregnado con PEI al 50%.

En este caso, se aprecia cómo los grupos amino están homogéneamente distribuidos en los poros de una muestra con bajo contenido en nitrógeno, un adsorbente obtenido por anclaje de AP (N) sobre SBA-15. En la

figura 5 b, que corresponde a un material funcionalizado con otro compuesto organosilano con mayor contenido en grupos amino, SBA-15-DT(NNN)-6, se distingue la distribución hexagonal característica de la estructura P_{6mm} del material SBA-15, en la que se observa un marcado contraste: los canales porosos aparecen ahora como círculos negros, indicativo de que los grupos amino (tras su reacción con RuO_4) se encuentran fundamentalmente en el interior de los canales.

Por último, en la Figura 5 c se muestra un ejemplo de las muestras impregnadas con el polímero PEI. Se aprecia en un tono claro la distribución hexagonal de la estructura porosa del material, lo cual sugiere que los poros del material no presentan una cantidad significativa del polímero aminado. Por el contrario, la superficie externa de la partícula parece estar recubierta de grupos orgánicos donde se ha depositado el RuO_4 , confiriéndole un gran contraste. De esta manera, se puede concluir que la mayor parte del polímero impregnado se encuentra formando una capa en la superficie exterior de las partículas. Esta disposición dificulta la difusión de CO_2 y su acceso a todos los centros activos incorporados, por lo que la eficacia de los grupos amino incorporados es reducida (0,18 mol CO_2 /mol N, Tabla 1). Por el contrario, en las dos muestras funcionalizadas por anclaje, los grupos amino se han incorporado en el interior de los poros del soporte. De esta manera, el CO_2 puede acceder fácilmente a los grupos funcionales existentes, dando lugar a elevadas eficacias de captura en estos materiales (0,33 y 0,38 mol CO_2 /mol N respectivamente).

Como se ha comprobado, la combinación de la microscopía electrónica de transmisión y la tinción selectiva de las cadenas orgánicas resulta, por tanto, de gran utilidad para la localización de las zonas de funcionalización preferentes, así como del efecto que produce el tipo de agente de funcionalización utilizado y la cantidad empleada del mismo.

La búsqueda de nuevos materiales adsorbentes de elevada selectividad para la captura del CO_2 sigue siendo una prioridad científica relevante y un objetivo de gran alcance en el sector tecnológico. El diseño y preparación de materiales mesoestructurados de sílice, adecuadamente funcionalizados con grupos amino, constituye una de las líneas de investigación mas prometedoras, resultando de gran interés para un amplio grupo de investigadores a nivel mundial.

Como se ha indicado, la aportación que el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA) de la Universidad Rey Juan Carlos viene realizando en este campo se centra en la preparación, caracterización y modificación de materiales mesoestructurados de tipo SBA-15, a los que se incorporan grupos amino mediante diversas técnicas de funcionalización. El estudio de la estructura resultante y su relación con las propiedades adsorbentes del material para la captura del CO_2 permite al grupo GIQA progresar a buen ritmo en la mejora de la selectividad y eficiencia de los materiales adsorbentes de posible aplicación práctica para la captura del CO_2 , y abre además el camino a nuevas perspectivas y avances científicos en campo de la adsorción selectiva.

Referencias

- [1] R. K. Pachauri, A. Reisinger (eds.) IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 (AR4). IPCC, Geneva (2007)
- [2] C. C. Chang, S. S. C. Chuang, M. Gray, Y. Soong. *Energy & Fuels* 17 (2003) 468-473.
- [3] S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *ChemSusChem* 2 (2009) 796-854.
- [4] Samanta, A. Zhao, G.K.H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta. *Ind. Eng. Chem. Res.*, ASAP, DOI: 10.1021/ie200686q
- [5] Arenillas, F. Rubiera, J. B. Parra, C. O. Ania, J. J. Pis. *App. Surf. Sci.* 252 (2005) 619-624
- [6] M.G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, J. J. Pis. *Fuel* 86 (2007) 2204-2212.
- [7] Wahby, J. M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *ChemSusChem* 3 (2010) 974-981.
- [8] R. van der Vaart, C. Huiskes, H. Bosch, T. Reith. *Adsorption* 6 (2000) 311-323.
- [9] R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, J. A. Poston. *Energy & Fuels* 15 (2001) 279-284.
- [10] Y. Ding, E. Alpay. *Chem. Eng. Sci.* 50 (2000) 3461-3474.
- [11] M. Caplow. *J. Am. Chem. Soc.* 24 (1968) 6795-6803.
- [12] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 988-992.
- [13] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowick, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [14] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia. *Science*, 267 (1995) 865-867.
- [15] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia. *Science*, 268 (1995) 1242-1244.
- [16] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrikson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Science*, 279 (1998) 548-552.
- [17] Vinu, K. Z. Hossain and K. Ariga, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 347.
- [18] O. Leal, C. Bolívar, C. Ovalles, J. J. García, Y. Espidel. *Inorg. Chim. Acta* 240 (1995) 183-189.
- [19] H. Y. Huang, R. T. Yang, D. Chinn, C. L. Munson. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2427-2433.
- [20] G. P. Knowles, S.W. Delaney, A. L. Chaffee. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 156 (2005) 887-896.
- [21] G. P. Knowles, S. W. Delaney, A. L. Chaffee. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2626-2633.
- [22] P. J. E. Harlick, A. Sayari. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 446-458.
- [23] X. Xu, C. Song, J. M. Andrésen, B. G. Miller, A. W. Scaroni. *Energy Fuels* 16 (2002) 1463-1469.
- [24] X. Xu, C. Song, J. M. Andrésen, B. G. Miller, A. W. Scaroni. *Micropor. Mesopor. Mater.* 62 (2003) 29-45.
- [25] X. Xu, C. Song, R. Wincek, J. M. Andrésen, B. G. Miller, A. W. Scaroni. *Fuel Chem. Div. Prepr.* 48 (2003) 162-163.
- [26] X. Xu, C. Song, J. M. Andrésen, B. G. Miller, A. W. Scaroni. *Int. J. Environ. Technol. Manage.* 4 (2004) 32-52.
- [27] X. Xu, C. Song, B. G. Miller, A. W. Scaroni. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8113-8119.
- [28] X. Wang, V. Schwartz, J. C. Clark, X. Ma, S. H. Overbury, X. Xu, C. Song. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7260-7268.
- [29] W. J. Son, J. S. Choi, W. S. Ahn. *Micropor. Mesopor. Mater.* 113 (2008) 31-40.
- [30] P. Li, B. Ge, S. Zhang, S. Chen, Q. Zhang, Y. Zhao. *Langmuir* 24 (2008) 6567- 6574.
- [31] Chen, S. T. Yang, W. S. Ahn, R. Ryoo. *Chem. Commun.* (2009) 3627-3629.
- [32] X. Wang, X. Ma, L. Sun, C. Song. *Green Chem.* 9 (2007) 695-702.
- [33] X. Ma, X. Wang, C. Song. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 5777-5783.
- [34] R. S. Franchi, P. J. E. Harlick, A. Sayari. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8007-8013.
- [35] C. Chen, S. T. Yang, W. S. Ahn, R. Ryoo. *Chem. Commun.* 24 (2009) 3627-3629.
- [36] G. Qi, Y. Wang, L. Estevez, X. Duan, N. Anako, A. H. A. Park, W. Li, C. W. Jones, E. P. Giannelis. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 444-452.
- [37] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, E. S. Sanz-Pérez. *App. Surf. Sci.* 256 (2010) 5323-5328.
- [38] G. Calleja, R. Sanz, A. Arencibia, E. S. Sanz. *Top. Catal.* 54 (2011) 135-145.
- [39] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, E. S. Sanz-Pérez. (enviado a *J. Mater. Chem.*)
- [40] S. M. Chong, X. S. Zhao. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12650-12657.
- [41] J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón. *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 213-221.
- [42] P. J. E. Harlick, A. Sayari. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3248-3255.